

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-299710

(43) Date of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.Cl.

H01L 41/083

C04B 35/49

F02M 47/00

F02M 51/00

F02M 51/06

F02M 61/20

H01L 41/09

H01L 41/187

(21)Application number : 2001-100379

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.03.2001

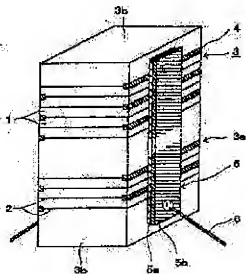
(72)Inventor : KAWAMOTO TOMOHIRO

(54) LAMINATED PIEZOELECTRIC ELEMENT AND INJECTION EQUIPMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated piezoelectric element, that can be manufactured by simultaneously baking internal electrodes and piezoelectric porcelain, has a large effective piezoelectric strain constant, d_{31} , and is superior in displacement characteristics, and to provide injection equipment.

SOLUTION: The laminated piezoelectric element is constituted, by alternately laminating a piezoelectric material and internal electrodes upon each other. The Ag content of each internal electrode is adjusted to ≥ 90 wt.% of the total weight of all metals contained in the electrode. In addition, the piezoelectric material is composed of a perovskite type composite oxide, containing Pb, Zr, and Ti as the main ingredients and part of the B site of the oxide is replaced with at least one kind selected from among W, Zn, Nb, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, and Yb.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-299710

(P2002-299710A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002.10.11)

| (5) Int.Cl. ¹ | 識別番号 | F I | キーワード (参考) |
|-------------------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 L 41/063 | | C 0 4 B 35/49 | A 3 G 0 6 6 |
| C 0 4 B 35/49 | | | M 4 G 0 3 1 |
| | | | S |
| | | F 0 2 M 47/00 | C |
| F 0 2 M 47/00 | | 51/00 | E |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2001-100375 (P2001-100375)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71) 出願人 00000633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島町殿町 6 番地

(72) 発明者 川元 智彦

鹿児島県分市山下町 1 番 4 号 京セラ株

式会社総合研究所内

P ケーム (参考)・3Q06 A902 B400 B481 C006S

C008T C008U C014 C051

C084U C017 C018 C030

C012 C027

4G031 A504 A405 A406 A407 A408

A411 A412 A414 A418 A420

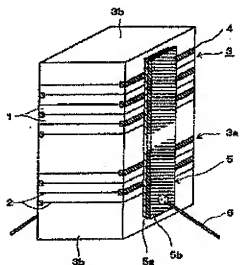
A432 A436 B410 C403

(54) 【発明の名称】 積層型圧電素子及び噴射装置

(57) 【要約】

【課題】 低温で内部電極と圧電素子を同時焼成して作製でき、実効的な圧電歪定数が大きく変位特性に優れた積層型圧電素子及び噴射装置を提供する。

【解決手段】 圧電体と内部電極とを交互に積層してなる積層型圧電素子において、前記内部電極中の全金属に対する Ag 含有量が 90 重量%以上であるとともに、前記圧電体が、Pb、Zr 及び Ti を主成分とするペロブスカイト型複合酸化物物であって、該ペロブスカイト型複合酸化物物の B サイトの一部が、W と、Zn と、Nb と、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Lu 及び Yb のうち少なくとも 1 種とで置換されている。



特開2002-299710

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧電体と内部電極とを交互に積層してなる積層型圧電素子において、前記内部電極中の全金属に對するAg含有量が90重量%以上であるとともに、前記圧電体が、Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト型複酸化物物であって、該ペロブスカイト型複酸化物物のBサイトの一部が、Wと、Znと、Nbと、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Lu及びYbのうち少なくとも1種とで置換されていることを特徴とする積層型圧電素子。

【請求項2】 ペロブスカイト型複酸化物物のBサイトのZnとNbによる置換量が合計4～10モル%であることを特徴とする請求項1記載の積層型圧電素子。

【請求項3】 圧電体の、一般式を、

$$Pb_{1-x}M_x(Y_{1-y}W_y)_{1-z}(Zn_{1-u}Nb_u)_{1-v}(Zr_{1-t}Ti_t)_{1-w}O_3$$

と表したとき、前記x、y、z、a、g、

$$0.0 \leq x \leq 0.045$$

$$0.04 \leq y \leq 0.10$$

$$0.48 \leq z \leq 0.53$$

$$0.03 \leq a \leq 0.08$$

且、Ca、Sr及びBaのうち少なくとも1種の割合を調整することを特徴とする請求項1又は2記載の積層型圧電素子。

【請求項4】 導孔を有する収納容器と、該収納容器内に収容された請求項1乃至3のうちいずれかに記載の積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の移動により前記導孔から液体を噴出させるノズルとを具備してなることを特徴とする噴射装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、積層型圧電素子及び噴射装置に関し、特に、内部電極を有する同時焼成型の積層型圧電アクチュエータ、圧電トランス、インジェクタ用ピストンヘッド等に適用する積層型圧電素子及び噴射装置に関するものである。

【0002】

【従来技術】 従来から、内部電極を有する同時焼成型の積層型圧電素子としては、積層型圧電アクチュエータ、圧電トランス、インジェクタ用ピストンヘッド等が知られている。

【0003】 同時焼成型の積層型圧電アクチュエータは、セラミックグリーンシートと内部電極パターンを交互に積層し、同時焼成し、これに外部電極を形成することによって作製され、圧電体が有する逆圧電効果を利用するものである。

【0004】 内部電極の金属成分としては、Ag、Pd、Ptを含むものが使用されており、金属成分の比率は、融点の低いAgにPdやPtなどの貴金属を導入し、同時焼成時に内部電極が溶融する温度を高温側に

2

シフトさせ、焼結による電極の形成不良を回避できるよう設定されている。

【0005】 通常、同時焼成型の積層型圧電アクチュエータでは、圧電層間の焼結温度に合わせ、同時焼成の温度は1100℃以上となっている。そのため、内部電極を構成する金属成分中のAg含有率は、電極の形成不良が発生しないよう70重量%以下のものが使用されている。コスト低減の観点から、Agの比率は大きい方が有利であることから、特開平11-217263号公報では、1000℃以下の低温で焼成可能で、製造コストを低減できる圧電層間材料が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開平11-217263号などに示される圧電材料では、変位の目安となる圧電定数 d_{31} として400 pC/mV未満の値が記載されており、共振・反共振により求めた圧電定数 d_{31} が小さく、従って発生する変位量が小さいという問題があった。

【0007】 また、圧電回路を積層した積層型圧電アクチュエータの変位量は、通常、圧電セラミック層の積層数と圧電定数 d_{31} および印加電圧の積で表されるが、

圧電定数 d_{31} は、大きな電圧依存性を有するため、通常の共振・反共振法より求めた圧電定数では、高い電圧を印加して変位させる積層型圧電アクチュエータの変位の指標として用いるには不十分であり、高電界を印加した圧電層の歪み量を印加電圧で割ることにより求めた実効的な圧電定数を変位の指標として用いた方が現実的である。

【0008】 上記した特開平11-217263号などに示される低温で焼成可能な従来材料では実効的な圧電定数が小さく、大きな変位が必要とされる用途では、所望の変位を確保するために多くの積層数を必要とし、コスト的に不利であった。

【0009】 本発明は、低温で内部電極と圧電層を同時焼成して作製できるとともに、実効的な圧電定数が大きく変位特性に優れた積層型圧電素子及び噴射装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の積層型圧電素子は、圧電体と内部電極とを交互に積層してなる積層型圧電素子において、前記内部電極中の全金属に對するAg含有量が90重量%以上であるとともに、前記圧電体が、Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト型複酸化物物であって、該ペロブスカイト型複酸化物物のBサイトの一部が、Wと、Znと、Nbと、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Lu及びYbのうち少なくとも1種とで置換されていることを特徴とする。

【0011】 本発明の積層型圧電素子では、圧電体が、Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト型複酸化物物であって、該ペロブスカイト型複酸化物物のB

(3)

特開2002-299710

3

サイトが、Wと、Znと、Nbと、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Lu及びYbのうち少なくとも1種とで置換されているため、低抵抗状態をともに、実効的な圧電定数を大きくできる。

【0012】また、ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトのZnとNbによる置換量が合計4～10モル%であることが望ましい。これにより、焼成温度を1000℃以下とすることができ、金金属に対するAg含有量が90重量%以上である内部電極と、圧電体を同時焼成することが可能となる。

【0013】圧電体は、一般式を、 $Pb_{1-x}M_x(Yb_{1-y}W_y)_{1-z}(Zn_{1-u}Nb_{1-u})_v(Zr_{1-v}Ti_v)_{1-w}O_3$ と表したとき、両記x、y、z、aが、0.01 ≤ x ≤ 0.045、0.04 ≤ y ≤ 0.10、0.48 ≤ z ≤ 0.53、0.03 ≤ a ≤ 0.08、Mは、Ca、Sr及びBaのうち少なくとも1種の陽離子を提供することが望ましい。これにより、焼成温度を1000℃以下とすることができ、金金属に対するAg含有量が90重量%以上である内部電極と、圧電体を同時焼成することができるとともに、特に優れた実効的な圧電定数を

【0014】これにより、例えば、1000℃以下で内部電極と圧電体を同時焼成することができ、内部電極中のAg含有量を大きくすることができ、高価なPtやPdの使用量を低減でき、製品コストを低減した積層型圧電素子を得ることができるとともに、積層型圧電素子を構成する圧電回路の実効的な圧電定数が大きいことにより、安易に増倍数を増加することなく、優れた変位特性を有する積層型圧電素子を得ることができ、

【0015】本発明の噴射装置は、噴射孔を有する収納容器と、該収納容器内に収容された上記積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の底部より前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備しているものである。

【0016】上記したように、積層型圧電素子を低温で同時焼成して作製できるため、内部電極面におけるAg含有量を低減してコストを削減でき、また、変位特性に優れているため、低コストで噴射特性の優れた噴射装置を提供できる。

【0017】

【発明の実施の形態】図1は本発明の積層型圧電素子である積層型圧電アクチュエータの斜視図を示すもので、この積層型圧電アクチュエータは、複数の圧電体1と複数の内部電極2とを交互に積層してなる活性体3aと、この活性体3aの両端面に形成された不活性体3bからなる往復動体3の対向する側面において、内部電極2の端面に1層おきに絶縁体4を形成し、絶縁体4を形成していない内部電極2の端面を同一の外側電極5に接続して構成されている。

【0018】活性体3aと不活性体3bは同時焼成されて往復動体3が形成されると、活性体3aの圧電体

10

1と不活性体3bは、同一圧電セラミック材料から構成されることが、焼成時における収縮率を小さくするという点から望ましい。活性体3aは、変位を生じさせる部分であり、不活性体3bは、往復動体3を機械的に保持し、発生する力を外部へ伝達する機能を有する。

【0019】内部電極2は、同時焼成時には往復動体3の全ての側面に露出しているが、そのうち対向する側面において、内部電極2の端面を含む圧電体1の端面1層おきに塗が形成され、該塗にガラス、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコーンゴム等の絶縁体4が充填され、これにより、内部電極2の一方の端面が絶縁されている。

【0020】なお、絶縁体4は低ヤング率の材質、例えばシリコーンゴム等が好ましい。このように、内部電極2は互い違いに1層おきに絶縁され、絶縁されていない内部電極2の他方の端面は、例えば、予め塗布しておいた導電性耐熱接着剤5aに導電性銀付5bを塗布させた状態で、導電性耐熱接着剤5aを加熱硬化させることにより外部電極5が形成されている。外部電極5の下側端面にはリード線6が取り付けられている。

【0021】活性体3aの圧電体1の厚みは0.05～0.25mm、内部電極2の厚みは0.003～0.01mm、不活性体3bの厚みは、それぞれ0.5～0.0mmとされ、圧電体1、内部電極2の積層数は、所望の特性を得るためにそれぞれ100～400とされている。

【0022】さらに、内部電極2間の沿面放電を防止し、大きな電圧を印加するために、往復動体3の側面がシリコーンゴムなどの伸縮性をもつ絶縁物からなる被覆層（図示せず）で被覆されている。

【0023】内部電極2は、金金属に対するAg含有量が90重量%以上とされている。内部電極2は、Agと貴金属（Pd、Ptなど）とからなり、これらの金金属に対するAg量が90重量%以上、言い換えれば、Pd、Ptなど貴金属の含有量が10重量%以下とされている。このように貴金属量を低減できるため、低コスト化を図ることができ、低コスト化という点から、金属材料としてはAgのみからなることが望ましい。尚、内部電極2中には、ガラスを含有しても良い。

【0024】また、圧電体1は、Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト型複合酸化物であって、該ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトが、Wと、Znと、Nbと、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Lu及びYbのうち少なくとも1種とで置換されていることが望ましい。

【0025】即ち、圧電体を構成するペロブスカイト型複合酸化物のBサイトの一部をWと、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Lu及びYbのうち少なくとも1種によって置換することにより、実効的な圧電定数を大きくでき、さらにZnと、Nbとで置換することにより、実効

50

(4)

特開2002-299710

6

的な圧縮歪率を大きく低下させることなく圧縮体の焼成温度を低下させることができる。これにより、大きな有効圧縮歪率を有する圧縮体を100℃以下の焼成温度で得ることができ、全金属に対するAg含有量が90質量%以上である内部電極と、圧縮体を同時に焼成することが可能となる。このとき、BサイトのZnとNbによる置換量の合計が4モル%よりも小さい場合には、最適焼成温度が高くなる傾向があり、10モル%よりも多い場合にはキュリー温度が大きく低下してしまう傾向があるため、BサイトのZnとNbによる置換量の合計は4モル%〜10モル%であることが望ましい。

【0026】圧縮体は、一般式を、 $Pb_{1-x}M_x(Yb_{1-y}W_y)_{1-z}(Zn_{1-u}Nb_{1-u})_{1-v}(Zr_{1-w}Ti_{1-w})_{1-t}O_3$ と表したとき、 $x, y, z, a, g, 0.01 \leq x \leq 0.45, 0.04 \leq y \leq 0.10, 0.48 \leq z \leq 0.53, 0.03 \leq a \leq 0.08, M$ は、Ca、Sr及びBaのうち少なくとも1種の関係を満足することが望ましい。

【0027】一般式において、AサイトのCa、Sr及びBaのうち少なくとも1種による置換量を示すaを、0.03〜0.08としたのは、この範囲ならば、キュリー温度を高く維持でき、しかも有効的な圧縮歪率を大きくすることができるところである。一方、aが0.03よりも小さい場合には、有効的な圧縮歪率の向上効果が小さくなる傾向があり、0.08よりも大きい場合にはキュリー温度が低下する傾向がある。aは、高いキュリー温度を維持し、有効的な圧縮歪率を大きくするという点から0.04〜0.07であることが特に望ましい。

【0028】また、Aサイトの置換は、Ca、Sr、Baのうち、SrとBaの組合せが望ましい。

【0029】さらに、Bサイトの、Wと、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Lu及びYbのうち少なくとも1種による置換量を示すxは、0.01〜0.045であることが望ましい。これにより、高いキュリー温度を維持しつつ有効的な圧縮歪率を大きくすることができる。置換量xが、0.01よりも小さい場合には焼成温度が高くなる傾向があり、また、0.045より置換量が多くなるキュリー温度が低下する傾向がある。

【0030】また、Bサイトの、Wと、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Lu及びYbのうち少なくとも1種による置換は、有効的な圧縮歪率の向上という点から、Yb、Yが望ましく、特に、Ybが望ましい。

【0031】また、Bサイトの一部を $(Zn_{1-u}Nb_{1-u})_{1-v}$ によって置換することにより焼成温度の低下に寄与できるが、その置換量が0.04よりも小さい場合には、低溫焼成化の効果が小さく、一方、yが0.1よりも大きい場合には、キュリー温度の低下しやすくなるため、yは、高いキュリー温度を維持しつつ焼成温度を低下させるという理由から、0.04〜0.10であ

ることが望ましい。

【0032】本発明では、Bサイトの $(Zn_{1-u}Nb_{1-u})_{1-v}$ と $(R_{1-t}W_{1-t})_{1-t}$ による置換による相互作用により、焼成温度を大幅に低下させることができる。ここでRは希土類元素である。

【0033】TiによるZrへの置換量を示すzは、 $0.48 \leq z \leq 0.53$ の範囲内に有効的な圧縮歪率が非常に大きくなる組成領域が存在する。zが0.48よりも小さい場合あるいは、0.53よりも大きい場合には、有効的な圧縮歪率が低下する傾向がある。

【0034】以上のように構成された同時焼成型の積層型圧電アクチュエータは、以下のプロセスにより製造される。まず、原料粉末として高純度のPbO、ZrO₂、TiO₂、ZnO、Nb₂O₅、WO₃、BaCO₃、SrCO₃、CaCO₃およびYb₂O₃などの各原料粉末を所定量秤量し、ボールミル等で10〜24時間湿式混合し、次いで、この混合物を脱水、乾燥した後、800〜900℃で1〜3時間焼成し、当該焼成物を再びボールミル等で粒度分布がD₅₀で、5±0.2μm、D₉₀で、0.8μm未満となるように湿式篩分する。

【0035】得られた粉砕原料と有機溶媒分子からなるバインダーと、可塑剤とを混合したスラリーを作製し、スリップキャスト法によりセラミックグリーンシートを作製する。

【0036】このグリーンシートの片面にAg/Ptの比率が所定比率である導電性ペーストをスクリーン印刷法により印刷する。この導電性ペーストを乾燥させた後、導電性ペーストが塗布された複数のグリーンシートを所定の枚数だけ積層し、この積層体の積層方向の両端部に、導電性ペーストが塗布されていないグリーンシートを配置する。

【0037】次に、この積層体を50〜200℃で加熱を行いながら加圧を行い、積層体を一体化する。一体化された積層体は所定の大きさに切断された後、400〜800℃で5〜40時間、脱バインダが行われ、950〜1000℃で2〜5時間と本焼成が行われ、アクチュエータ本体となる積層焼成体を得る。このアクチュエータ本体の側面には、内部電極の端部が露出している。

【0038】その後、該アクチュエータ本体の2つの側面において、内部電極端部を含む圧電部と端部に接2側面において互い違いになるように、1層おきに深さ50〜150μm、積層方向の幅50〜100μmの溝を形成し、該溝にシリコンゴム等の絶縁体を充填する。以上のように、内部電極は互い違いに1層おきに絶縁され、互いに同一の外部電極に接続される。

【0039】この後、正極用外部電極、負極用外部電極にリード線を接続し、アクチュエータの外周面にディッピング等の方法により、シリコンゴムを被覆した後、3kV/mmの分極電界を印加して分極処理することによって、最終的な積層型圧電アクチュエータを得る。

(5)

特開2002-299710

7

【0040】なお、本発明の積層型圧電アクチュエータは、四角柱、六角柱、円柱等、どのような柱体であっても構わないが、切断の容易性から四角柱状が望ましい。

【0041】本発明の積層型圧電素子を構成する圧電素子は、ペロブスカイト型結晶を主結晶相とするもので、異相は殆ど存在しないことが望ましい。また、 Ag 、 Al 、 Fe 、 S 、 Cl 、 Eu 、 K 、 P 、 Cu 、 Mg 、 Si 等が不可不純物として混入する場合もあるが、特性上問題ない。

【0042】また、本発明の積層型圧電素子を構成する圧電素子におけるペロブスカイト型結晶相のAサイトとBサイトの原子数比(A/B比)は、1.0に固定されるものでなく、A/B比が0.98~1.02の範囲であれば特性調整の為に廣範囲とも問題ない。

【0043】図2は、本発明の噴射装置を示すもので、図において符号31は収納容器を示している。この収納容器31の一端には噴射孔33が設けられ、また収納容器31内には、噴射孔33を閉鎖することができるニードルバルブ35が収容されている。

【0044】噴射孔33には燃料通路37が通過可能に設けられ、この燃料通路37は外部の燃料供給源に接続され、燃料通路37に常時一定の高圧で燃料が供給されている。従って、ニードルバルブ35が噴射孔33を開放すると、燃料通路37に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の噴射しない燃料室内に噴出されるように形成されている。

【0045】また、ニードルバルブ35の上端部は直径が大きくて、収納容器31に形成されたリング39と密着可能なピストン41を有している。そして、収納容器31内には、上記した圧電アクチュエータ43が収容されている。

【0046】このようない噴射装置では、圧電アクチュエータ43が電圧を印加されると伸張すると、ピストン41が押圧され、ニードルバルブ35が噴射孔33を閉鎖し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ43が収縮し、ニードルバルブ35がピストン41を得直し、噴射孔33が燃料通路37と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

【0047】

【実施例】原料粉末として高純度の PbO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ および Yb_2O_3 などの各原料粉末を、表1~4に示す組成となるように秤量し、ボールミルで20時間湿式混合した。次いで、この混合物を粉水、乾燥した後、850℃で3時間焼成し当該焼成物を再びボールミルで湿式粉砕した。

【0048】得られた粉砕原料と、有機高分子からなるバインダーと、可塑剤とを混合したスラリーを作製し、スリットキャスト法により、厚み150 μm のセラミックグリーンシートを作製した。

特開2002-299710

8

【0049】このグリーンシートの片面に $Ag-Pt$ を主成分とし、 Ag/Pt 比が表1~4に示す割合の導電性ペーストを、スクリーン印刷法により5 μm の厚みに印刷し、導電性ペーストを乾燥させた後、導電性ペーストが塗布された複数のグリーンシートを20枚積層し、この積層体の積層方向の両端部に、導電性ペーストが塗布されていないグリーンシートを10枚積層した。

【0050】次に、この積層体を100℃で加熱を行いながら加压を行い、積層体を一体化し、12mm×12mmの大きさに切断した後、800℃で10時間の脱バインダを行い、970~1000℃で2時間本焼成を行ないアクチュエータ本体となる積層体を得た。

【0051】その後、該アクチュエータ本体の2つの側面において、内部電極部を含む圧電素子の端部に該2側面において互い違いになるように、1層おきに深さ100 μm 、積層方向の幅50 μm の溝を形成し、該溝に絶縁体としてシリコンゴムを充填した。

【0052】この後、絶縁されていない内部電極の端面の端面に外部電極として熱硬化性導電体を帯状に形成し200℃の熱処理を行った。この後、正極用外部電極、負極用外部電極にリード線を接続し、アクチュエータの外周面にアイソリングにより、シリコンゴムを被覆した後、3kV/mmの分極電圧を印加し、アクチュエータ全体を分極処理して本発明の積層型圧電アクチュエータを得た。

【0053】得られた積層型圧電アクチュエータについて、電極形成状態の確認と実効的な圧電定数および磁器密度について評価を行った。実効的な圧電定数の評価は、防振台上に固定した積層体試料に対し積層方向に150kgfの予荷重を油圧ポンプにて加えた状態で、0~200Vの電圧を印加し、その時の積層体試料全体の変位量を荷重と印加電圧で割ることにより算出した。また、相対密度は95%以上を良好とし、○を記載した。これらの結果を表1~4に記載した。

【0054】尚、表1では、組成式を、 $Pb_{0.98}Ba_{0.02}Sr_{0.02}(R_{1/2}W_{1/2})_{0.02}(Zr_{0.22}Nb_{0.22})_{0.02}(Zr_{0.22}Ti_{0.16})_{0.02}O_2$ と固定し、希土類元素を変化させたときの相対密度、実効圧電定数を求め、記載した。

【0055】また、表2では、組成式を、 $Pb_{0.98}Ba_{0.02}(Yb_{0.22}W_{0.22})_{0.02}(Zr_{0.22}Nb_{0.22})_{0.02}(Zr_{0.22}Ti_{0.16})_{0.02}O_2$ と固定し、xを変化させたときの相対密度、実効圧電定数、キュリー温度を求め、記載した。

【0056】さらに、表3では、組成式を、 $Pb_{0.98}Ba_{0.02}Sr_{0.02}(Yb_{0.22}W_{0.22})_{0.02}(Zr_{0.22}Nb_{0.22})_{0.02}(Zr_{0.22}Ti_{0.16})_{0.02}O_2$ と固定し、yの値を変化させたときの相対密度、実効圧電定数、キュリー温度を求め、記載した。

【0057】さらに、表4では、組成式を、 Pb

(6)

特開2002-299710

9

10

$$\dots\dots\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z(\text{Yb}_{0.22}\text{W}_{0.78})_{1-x-y-z}(\text{Zr})$$

※ 歪定数、キュリー温度を求め、記載した。

$$\dots\dots\text{Nb}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_{0.22}\text{O}_3$$

【0058】

e、f、g、zを変化させたときの相対密度、実効圧縮率

【表1】

$$\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}(\text{Yb}_{0.22}\text{W}_{0.78})_{0.95}\text{O}_3$$

| | 元素記号 | 組成比 | 焼成温度 (°C) | 相対密度 | 実効圧縮率 $d_{eff}/d_{001}(V/V)$ | キュリー温度 $T_C(°C)$ |
|---|------|-------|--------------|------|---------------------------------|---------------------|
| 1 | Yb | 50/10 | 1000 | ○ | 880 | |
| 2 | Y | 50/10 | 1000 | ○ | 875 | |
| 3 | W | 50/10 | 1000 | ○ | 880 | |
| 4 | W | 50/10 | 1000 | ○ | 880 | |
| 5 | Er | 50/10 | 1000 | ○ | 880 | |
| 6 | Ta | 50/10 | 1000 | ○ | 885 | |
| 7 | Lu | 50/10 | 1000 | ○ | 880 | |

【0059】

※ ※ 【表2】

$$\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}(\text{Yb}_{0.22}\text{W}_{0.78})_{0.95}\text{O}_3$$

| | x | 組成比 | 焼成温度 (°C) | 相対密度 | 実効圧縮率 $d_{eff}/d_{001}(V/V)$ | キュリー温度 $T_C(°C)$ |
|----|------|-------|--------------|------|---------------------------------|---------------------|
| 8 | 0.00 | 50/10 | 1000 | × | | |
| 9 | 0.01 | 50/10 | 1000 | ○ | 875 | 230 |
| 10 | 0.03 | 50/10 | 1000 | ○ | 885 | 230 |
| 11 | 0.05 | 55/5 | 970 | ○ | 900 | 275 |
| 12 | 0.05 | 55/5 | 970 | ○ | 890 | 240 |

※ 相対密度は、X線回折による。

【0060】

★ ★ 【表3】

$$\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}(\text{Yb}_{0.22}\text{W}_{0.78})_{0.95}\text{O}_3$$

| | y | 組成比 | 焼成温度 (°C) | 相対密度 | 実効圧縮率 $d_{eff}/d_{001}(V/V)$ | キュリー温度 $T_C(°C)$ |
|----|------|-------|--------------|------|---------------------------------|---------------------|
| 13 | 0.02 | 50/10 | 1000 | ○ | 830 | 235 |
| 14 | 0.04 | 50/10 | 1000 | ○ | 875 | 265 |
| 15 | 0.08 | 50/10 | 1000 | ○ | 875 | 275 |
| 16 | 0.08 | 55/5 | 970 | ○ | 885 | 275 |
| 17 | 0.10 | 55/5 | 970 | ○ | 890 | 285 |
| 18 | 0.12 | 55/5 | 970 | ○ | 890 | 245 |

【0061】

☆☆ 【表4】

$$\text{Pb}_{0.8-x-y}\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z(\text{Yb}_{0.22}\text{W}_{0.78})_{0.95}\text{O}_3$$

| | e | f | g | h | z | 組成比 | 焼成温度 (°C) | 相対密度 | 実効圧縮率 $d_{eff}/d_{001}(V/V)$ | キュリー温度 $T_C(°C)$ |
|----|------|------|------|------|------|-------|--------------|------|---------------------------------|---------------------|
| 19 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.50 | 50/10 | 1000 | ○ | 885 | 335 |
| 20 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.45 | 50/10 | 1000 | ○ | 880 | 280 |
| 21 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.45 | 50/10 | 1000 | ○ | 870 | 270 |
| 22 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 0.47 | 50/10 | 1000 | ○ | 875 | 265 |
| 23 | 0.08 | 0.00 | 0.00 | 0.11 | 0.47 | 50/10 | 1000 | ○ | 865 | 235 |

【0062】表1から、希土類元素としてYb、Yを用いた場合に、圧電歪定数が最も高くなることが判る。また、表2から、(Yb_{0.22}W_{0.78})の置換量xが増加するにつれてキュリー温度が低下し、xが0のときに約1000°Cの焼成では相対密度が低く、密着不良が発生する

ことが判る。

【0063】さらに、表3から、(Zr_{0.22}Nb_{0.78})の置換量yが増加するにつれ、圧電歪定数は増加していくが、キュリー温度が低下することが判る。また、表4から、AサイトのBa、Sr、Caによる置換量が増加す

(7)

特開2002-299710

11

12

るにつれて、圧電定数は増加していくが、キュリー温度が低下することが判る。

【0064】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、圧電体が、Pb、Zr及びTiを主成分とするペロブスカイト型複合酸化物であって、該ペロブスカイト型複合酸化物のBサイトが、Wと、Znと、Nbと、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Lu及びYbのうち少なくとも1種とで置換されているため、低温域できるとともに、実効的な圧電定数を大きくできる。

【図面の簡単な説明】

10

本

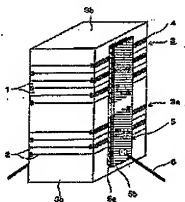
*【図1】本発明の積層型圧電アクチュエータを示す斜視図である。

【図2】本発明の噴射装置の説明図である。

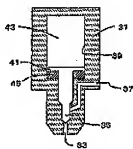
【符号の説明】

- 1・・・圧電体
- 2・・・内部電極
- 31・・・共振容器
- 33・・・噴射孔
- 35・・・バルブ
- 43・・・圧電アクチュエータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.

識別記号

F I

5-777-1' (参考)

F 0 2 M

F 0 2 M

N

51/00

51/06

N

51/05

61/20

S

61/20

H 0 1 L

U

H 0 1 L

41/09

41/18

1 0 1 F

41/187